

酸性雨モデルとしての希硝酸によるアゾ染料の異常退色

中山 直美, 木戸 紀子, 瀬口 和義

(武庫川女子大学生活環境学部生活環境学科)

Abnormal Decolorization of Azo Dyes by Dilute Nitric Acid as Acid Rain Model

Naomi Nakayama, Noriko Kido and Kazuyoshi Seguchi

Department of Human Environmental Sciences,

School of Human Environmental Sciences,

Mukogawa Women's University, Nishinomiya 663-8558, Japan

Decolorization of azo dyes by dilute nitric acid as acid rain model was pursued spectrophotometrically at 30°C. In the reaction of 4-arylaazo-1-naphthols or 4-arylaazoaniline, an induction period and then an increase in the rate were observed. Quantitative analysis of nitrogen dioxide by the Jacobs' method showed that the concentration of nitrogen dioxide increased remarkably as the decolorization reaction proceeded. The addition of a catalytic amount of sodium nitrite (source of nitrogen dioxide) to the dye-dilute nitric acid solution caused enhanced decolorization. Furthermore, 2,4-dinitro-1-naphthol (19% yield), 1,4-naphthoquinone (19% yield), and aryl diazonium salt (89% yield) were identified as main decomposition products of 4-arylaazo-1-naphthols. From these results, the mechanism for the abnormal decolorization reaction was elucidated from autocatalyzed reactions by nitrogen dioxide as follows: (1) nitroso-dediazotization by nitrogen dioxide, (2) oxidation of the nitroso compounds by nitric acid, and regeneration of nitrogen dioxide.

1. 緒 言

近年, 様々な環境問題が取り上げられているが, 人々が最も関心を持ち改善に取り組んでいることの一つに大気汚染問題がある. 大気汚染物質は硫黄酸化物, 窒素酸化物が主なものである. この中で硫黄酸化物は近年減少傾向にあるようであるが, NO_x は増加傾向にあり¹⁾, 大気中における濃度も他に比べて高い. その主な発生源は工場からの燃焼ガスや自動車の排気ガスであることは疑いないが, 家庭の石油ストーブからも NO_2 は発生するといわれている. このような窒素酸化物は人体に悪影響を及ぼし, 特に NO_2 は SO_2 とともに酸性雨として広範囲にわたる環境汚染が懸念されている. 繊維製品に対

しても NO_2 が退色や黄変などの悪影響を与えることが数多く報告されているが²⁾, メカニズムも含めた研究事例は極めて少ない. その点に関し, NO_2 ガスの作用によりナイロン繊維が *N*-ニトロソ化を受けて黄変する報告³⁾, 分散染料の 1-アミノアントラキノンがジアゾ化を受け退色する報告⁴⁾などは極めて興味深い. 本研究では, 生活環境下における染料の変化と物質収支に関する研究の一環として⁵⁾, 染色製品に及ぼす酸性雨の影響, 特に退色に関わる物質と退色のメカニズムを明らかにするため, アゾ染料を用いて基礎的検討を行うことにした. NO_2 は水によく溶解するということから, このガスが水に溶解した際に生成する硝酸を酸性雨モデルとして, また, 退色速度や退色生成物を含めた詳細

な分析の必要からアゾ染料の水溶液を染料モデルとして用いた。その結果、硝酸によって水溶液中では染料によっては誘導期を経て加速度的に退色するという異常な退色挙動を示すことを見出した。

2. 実験方法

2.1 試料

用いた染料は次の6種類で、C.I. Acid Orange 20 (Dye-1), C.I. Acid Orange 7 (Dye-2), C.I. Acid Yellow 36 (Dye-3), 4-(フェニルアゾ)-1-ナフトール (Dye-4), 4-(4'-クロロフェニルアゾ)-1-ナフトール (Dye-5), 4-(4'-メトキシフェニルアゾ)-1-ナフトール (Dye-6), その構造を Fig. 1 に示す。Dye-3 は市販品を水-エタノール混合溶媒から再結晶により精製して用いた。Dye-1 及び Dye-2 はスルファニル酸のジアゾニウム塩と 1-ナフトールまたは 2-ナフトールとのカップリングにより合成し、水-エタノール混合溶媒から再結晶により精製した。Dye-4, 5, 6 は 4-置換アニリンをジアゾ化し、1-ナフトールとのカップリングにより合成後⁶⁾、エタノールから再結晶により精製した。NO₂ を含む

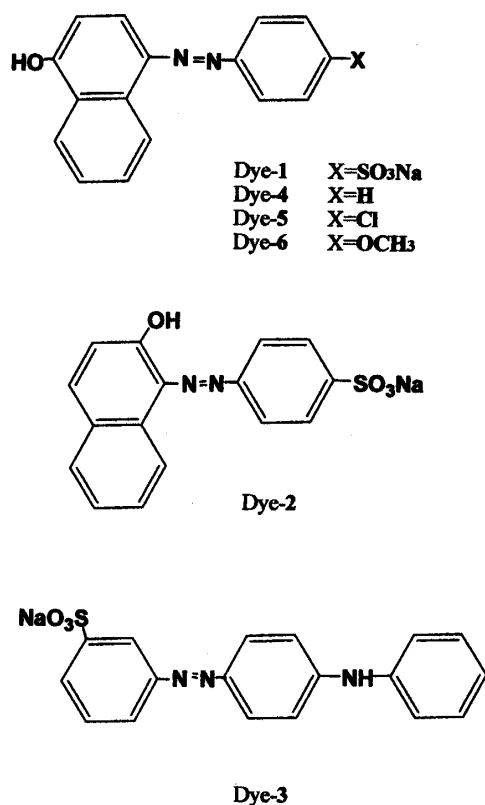


Fig. 1. Structures of used dyes.

酸性雨のモデルとしての市販の硝酸は中和滴定により濃度を標定し、適宜希釈して使用した。

2.2 染料の退色

10ml メスフラスコに、染料水溶液 (Dye-1~3), または溶解度の関係から酢酸溶液 (Dye-4~6) 1ml を入れ、そこに、0.02~0.24M の硝酸(染料の 100~10000 倍モルに相当)を加え、退色を促進するため酸溶液で希釈した。ここで、酸溶液は酢酸:水=5:1, あるいは 1~2M の塩酸である。その試験液を直ちにセルに入れ、30℃の恒温槽に移し適宜、分光光度計(島津 UV-265)で 600~400nm の吸収スペクトルの経時変化を測定した。用いた染料は予備実験から吸光度が 1.00 前後になるように調整した。本条件下での各染料の濃度及び最大吸収波長(λ_{\max})は次の通りである: Dye-1; 3.0×10^{-5} M (475nm), Dye-2; 5.0×10^{-5} M (483nm), Dye-3; 1.0×10^{-3} M (530nm), Dye-4; 5.0×10^{-5} M (490nm), Dye-5; 2.4×10^{-5} M (485nm), Dye-6; 7.5×10^{-5} M (555nm)。

2.3 二酸化窒素及びジアゾニウムイオンの定量

退色試験液中の二酸化窒素濃度は JIS-K-0104(ヤコブス法)を一部改良して定量した。試験液 (Dye-1) から、時間の経過とともに、その一部は分光光度計により染料濃度を定量し、残りはその 10ml を取り、冷却下 0.6M-NaOH 10ml で中和し、その溶液 10ml にスルファニル酸の 10% 塩酸溶液 (6×10^{-2} M) を 1ml 加え、15 分後、N-1-ナフチルエチレンジアミン塩酸塩溶液 (4×10^{-3} M) を 1ml 加え赤桃色に発色させた。580nm での吸光度から、あらかじめ亜硝酸ナトリウムを NO₂ 源として求めた検量線を用いて NO₂ 濃度を求めた。ただし、スルファニル酸の 10% 塩酸溶液の代わりに、10% 塩酸を加えた場合の赤桃色の発色をジアゾニウムイオンの量として補正した。

2.4 退色生成物の同定と定量

退色後の退色生成物をジクロロメタンで抽出し、濃縮後シリカゲル(ワコーゲル; C-200)のカラムクロマトグラフィー(展開剤; ジクロロメタン)を行い黄色の固体を得た。抽出液の一部は島津 GC-MS QP2000A を用いて質量分析した。CG-MS の分析条件は次の通りである。カラム; CBP1-M25-025 キャピラリーカラム (25m \times ϕ 0.2mm, OV-1 相当), キャリヤーガス; ヘリウム, カラム温度; 100℃で 5 分間恒温分析後、5℃/min で 250℃までの昇温分析。さらに各種条件下での退色生成物を高速液体クロマトグラフィー (HPLC, 島津 LC-3A) を用いて

内部標準法により定量した。HPLC の分析条件は次の通りである：カラム；Zorbax ODS ($\phi 4.6 \times 150\text{mm}$)，キャリアー；メタノール：水=1:1(リン酸で pH 3 に調整)，流速；1.0ml/min，内部標準物質；*p*-ニトロトルエン，検出器；分光光度計(277nm)。

3. 結果及び考察

3.1 染料の退色

Fig. 2 に Dye-1 を用いた場合の代表的な吸収スペクトル変化の例を示す。時間とともに、染料は退色していくことがわかる。この吸収スペクトル変化を Dye-1 (A) 及び Dye-4 (B) について λ_{max} における吸光度の時間変化で表したもの(退色曲線)が Fig. 3 である。時間とともに染料は退色しているが、この退色曲線は、退色までに一定の誘導期を持ち、いったん退色が始まると加速しながら退色するという特徴を持つことがわかった。このような特徴を示す退色は、Dye-2 を除いて、ここで用いたすべての染料で観測された。Fig. 3 に示すように、誘導期は硝酸濃度を上げると短くなり、また退色促進剤として加えた酸濃度が上がると短くなる傾向がある。例えば、図には示していないが、酢酸：水=1:1 には誘

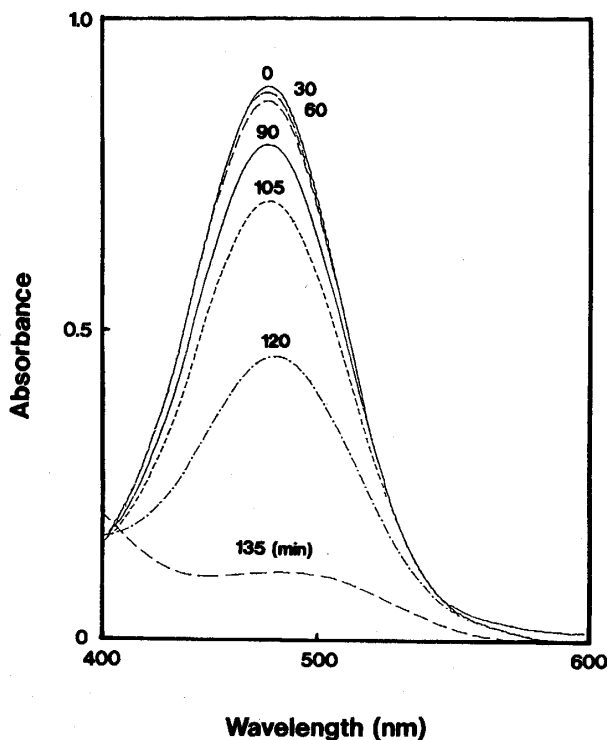


Fig. 2. Decolorization of Dye-1 by 0.14M-nitric acid ($\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}=1:1$) at 30°C .

導期が見られるが、酢酸：水=5:1 の溶液を用いると誘導期は消失するといった特徴があった。

化学反応は一次または二次反応のように反応が進むにつれて減速するか、または零次反応のように一定の速度で進行するのが一般的であることから⁷⁾、このように誘導期を持つ反応の例はラジカル反応を除けば比較的珍しい。これを異常退色現象と呼ぶことにする。このような現象は、染料構造中の助色団としてヒドロキシ基を持つものだけではなく、助色団にアミノ基を持つ Dye-3 にも認められたことから、一般的な染料にも異常退色現象が起こる可能性もある。しかし、Dye-1 の異性体である Dye-2 では他の染料に比べ退色はかなり遅く、加えて異常退色現象は本条件下ではみられなかった。これは、他の染料とは異なり、Dye-2 では Fig. 4 に示すよう

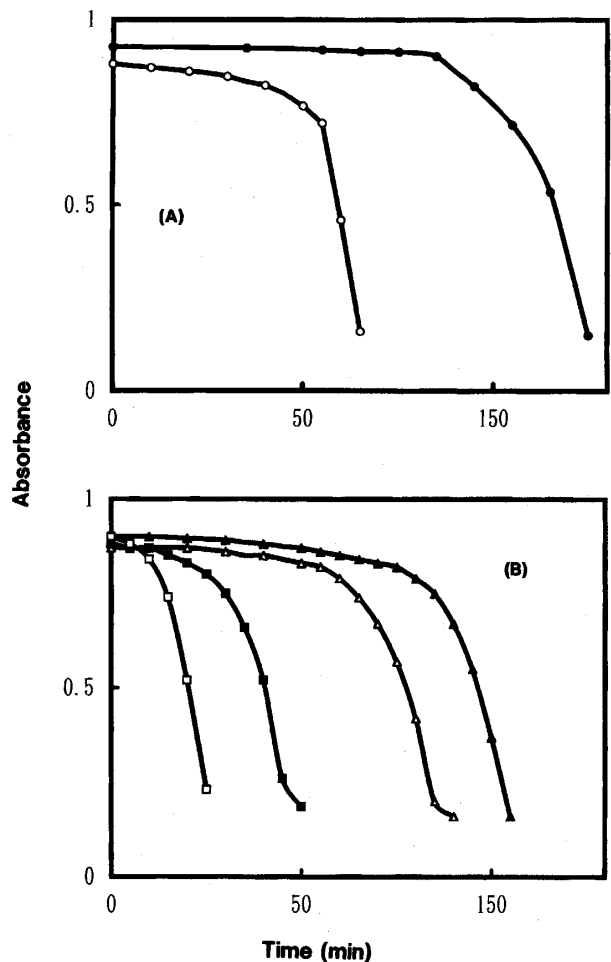


Fig. 3. Fading curves of Dye-1 (A) and Dye-4 (B) by nitric acid ($\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}=1:1$) at 30°C . (A) \circ ; $[\text{HNO}_3]=0.14\text{M}$, \bullet ; $[\text{HNO}_3]=0.02\text{M}$, (B) \square ; $[\text{HNO}_3]=0.24\text{M}$, \blacksquare ; $[\text{HNO}_3]=0.15\text{M}$, \triangle ; $[\text{HNO}_3]=0.12\text{M}$, \blacktriangle ; $[\text{HNO}_3]=0.09\text{M}$

にヒドロキシ基とアゾ基とが分子内水素結合しているため、アゾ基またはヒドロキシ基が保護されていることに起因すると考えられる。

異常退色現象に関して、特に Dye-1 に関して詳細に検討すると、全く同じ条件で退色実験をしたとしても誘導期の長さにはばらつきがあることがわかった。このような特徴ある誘導期が存在する原因を明らかにするため、試験液中に含まれている極微量の金属イオンが触媒してラジカル的反応を起こすのではないかと考え、水中に含まれる可能性のある硫酸鉄(Ⅲ)、塩化マンガン(Ⅱ)、塩化カルシウムを極少量添加してみたが退色挙動には全く影響を与えなかった。また、試験液の容器によって退色挙動が異なり、特に溶液の表面積が小さいものに誘導期が短い傾向がみられた。このことから、試験液中に何ら

かの反応性ガスが発生し、そのガスを空气中に放出しやすい場合は退色しにくいのではないかと推測した。この推測を確かめるため、Dye-1 の試験液にアルゴンガスを吹き込み(5 分間)、原因となる溶存ガスを除去したもの(ケース A)とそうでないもの(ケース B)を比較した。Fig. 5 に示すように、ケース A では退色がほとんど起きなかった。この結果から、退色現象には液中に発生した何らかの反応性溶存ガスが関与していることは明らかである。このガスが溶存酸素である可能性は酸素ガスを吹き込んで退色が促進されなかったことから否定された。また、Dye-4 に対しても、アルゴン及び酸素ガスの吹き込みの効果を検討したところ、Fig. 5 と全く同じ結果が得られたことから、染料の特異性ではなかった。

3.2 二酸化窒素ガスの定量

Fig. 6 に示すように、硝酸または塩酸を含む試験液に極少量の亜硝酸ナトリウムを添加すると速やかに退色することから、退色時に発生するガスは二酸化窒素であると推測した。そこで、ヤコブス法に基づき Dye-1 について試験液中の二酸化窒素の定量を行った。時間とともに試験液中の二酸化窒素を定量した結果、及び吸光度から求めた Dye-1 の残存モル数の変化を Fig. 7 に示した。このグラフか

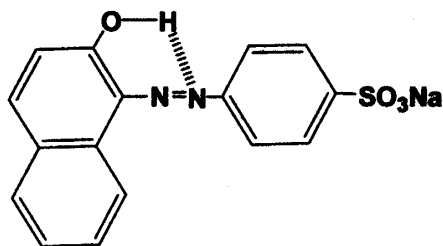


Fig. 4. Intramolecular hydrogen bond.

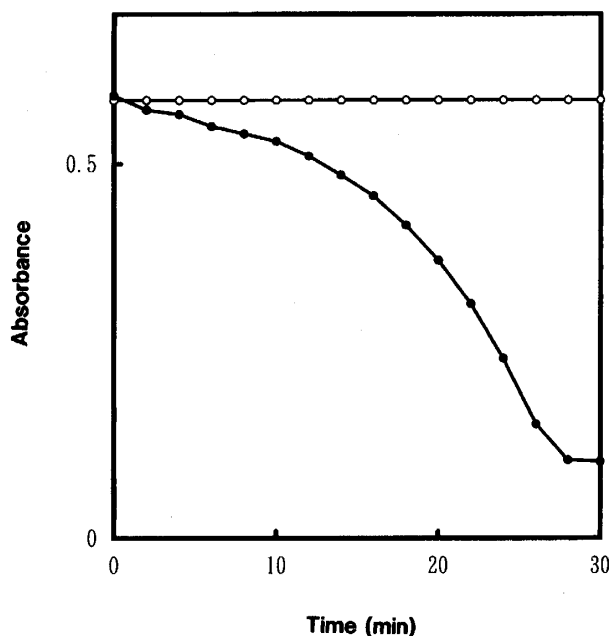


Fig. 5. Effect of Ar-purging on decolorization of Dye-1 by 0.14M-nitric acid (2M-HCl) at 30°C.
○; with Ar-purging (Case A),
●; without Ar-purging (Case B).

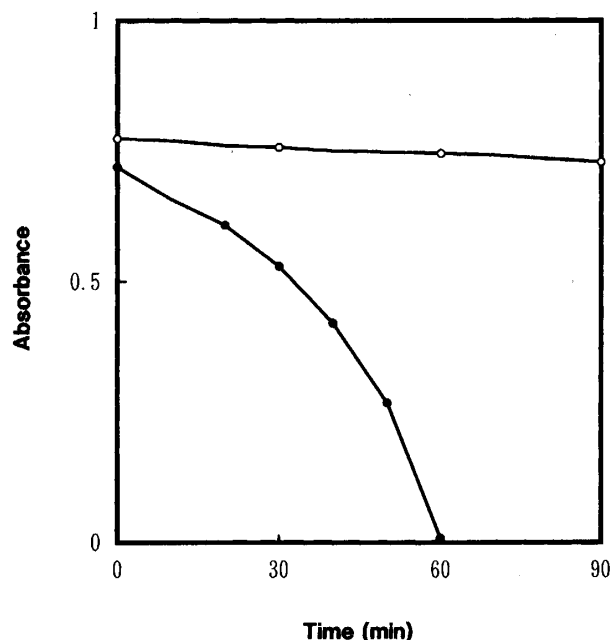


Fig. 6. Effect of sodium nitrite to Dye-1 — 0.05M-nitric acid solution (2M-HCl) at 30°C.
○; in the absence of sodium nitrite,
●; in the presence of sodium nitrite.

ら、退色の加速にともない二酸化窒素が急激に増えていることがわかる。

染料の退色の主な原因はアゾ基部分の切断と推測されるが、その結果、生成物はスルファニル酸のジアゾニウム塩ではないかと考え、試験液に1-ナフチルエチレンジアミン溶液(7)を加えたところ、強い発色が見られた。生成した色素はScheme 1で示すスルファニル酸のジアゾニウム塩(8)と7とのカップリング生成物(9)とその吸収スペクトルはよく一致した。この結果は試験液中に物質8が生成していることを強く示唆するものである。

さらに時間とともに試験液中の8の生成量を追跡した結果をFig. 7に合わせて図示した。染料が1モル分解することによって二酸化窒素及びスルファニル酸のジアゾニウム塩がほぼ1モル生成することがわかった。以上の結果から、染料の異常退色現象は硝酸中のわずかな二酸化窒素の作用で開始され、染料が分解すればするほど二酸化窒素が増加し、そ

れが更に染料を分解するのではないかと推測できる。

3.3 退色生成物の同定

Dye-1 に関して、退色後の試験液をジクロロメタンで抽出し、その薄層クロマトグラフィー(展開剤:ジクロロメタン)をみると、原点に褐色の成分が残り、退色生成物を完全に分析することは困難であるが、 $R_f=0.3$ の黄色のスポットをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し質量スペクトルを測定したところ、1-ナフトールのニトロ化により別途合成した2,4-ジニトロ-1-ナフトール(12)⁸⁾のスペクトルとよく一致した[MS(m/e);234(M^+ , 46%), 113(100%)]⁹⁾。Dye-4 についても、分解物をDye-1と同様に抽出、分離したところ同じ物質を分離することができた。更に生成物の詳細な検討のためDye-1の退色生成物をGC-MSにより測定した結果、12のほかに分子イオンピーク m/e 158, 174, 189の物質が新たに確認できた。これらはそれぞれのフラグメントピークより、物質174は5-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン(14)、質量189は4-ニトロナフトール(11)であると推測した。また、質量158の物質は市販の標準物質のスペクトル[MS(m/e);158(M^+ , 100%), 130(37%), 102(68%)]の比較から1,4-ナフトキノン(13)であると同定した。14は13から生成することを別途確認した。Dye-1を用いて退色の主生成物をHPLCで定量したところ、2.3M-硝酸を用いた場合、12が19.4%、13が18.9%の収率で生成しており、11, 14は極少量であった(<1%)。

3.4 退色のメカニズム

生成物の同定及び誘導期の存在と NO_2 との強い関連から異常退色現象のメカニズムについて、次のように考えた(Scheme 2)。まず、硝酸中にわずかに含まれている NO_2 (または亜硝酸)によりアゾ基の切断とともに亜硝酸に特有な核ニトロソ化が起こる。不安定なニトロソ体(10)の一部は重合物を与えられると思われるが、一部は硝酸による酸化によりニトロ体11, 12またはキノン13, 14となる。この硝酸酸化により NO_2 が副生する。この NO_2 は時間とと

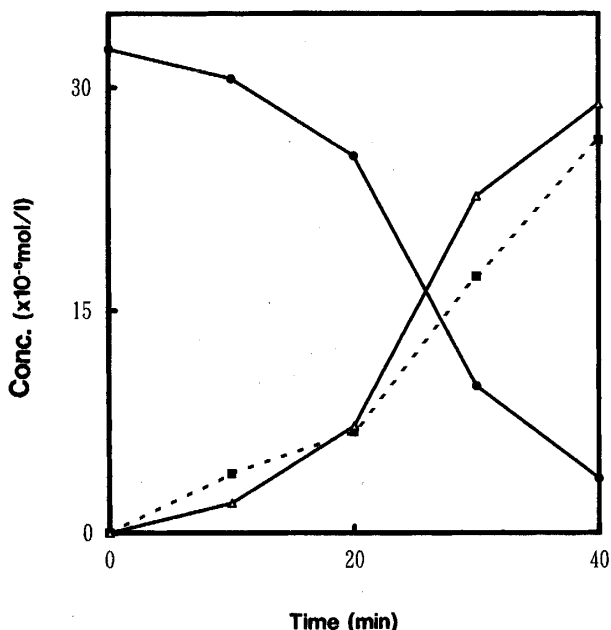
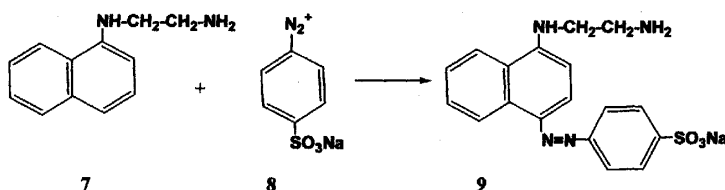
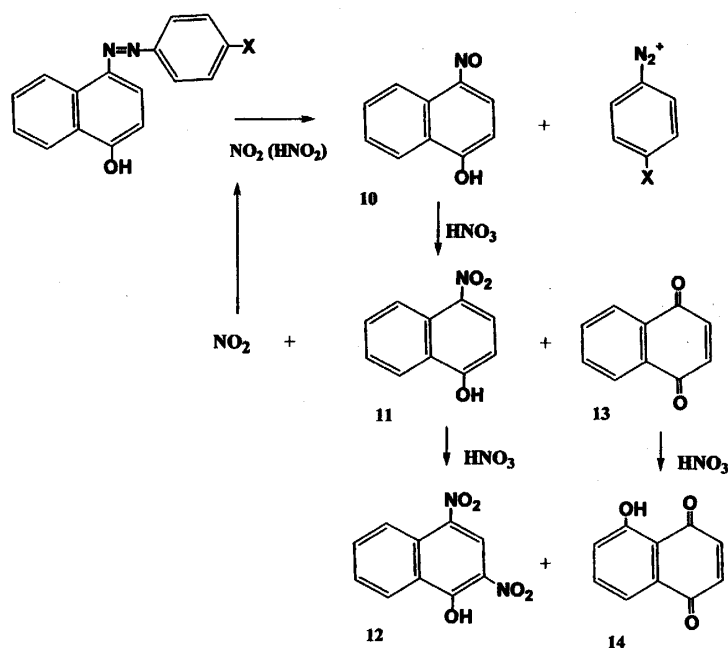


Fig. 7. Change of the amount of Dye-1(●), nitrogen dioxide(■), and diazonium ion(△) in the course of the decolorization process.



Scheme 1



Scheme 2

もに増加していくのでいったん退色が始まると、いわば自働触媒 (autocatalysis)¹⁰⁾ のような挙動を示す。誘導期の存在は試験液中に退色に充分な濃度の NO_2 を生成するまでの時間と考えられる。このようなニトロソ化を経由するニトロ化はフェノールなど活性な芳香族において水素イオン濃度が低い場合にみられており¹¹⁾、芳香族ニトロ化合物の合成法の一つとなっている¹²⁾。実際、1-ナフトールを硝酸 (酢酸:水=1:1) と反応させ、その吸光度を分光光度計を用いて1-ナフトールの消失の速度をその λ_{max} で追跡すると、明確な誘導期が観測され、最終的に2,4-ジニトロナフトールが生成した。

4. 結 論

酸性雨モデルとして硝酸を用いてアゾ染料の退色を検討したところ異常退色現象が起こる場合があることがわかった。

- 1) 染料は時間とともに退色するが、その退色は反応初期に誘導期を持ち、いったん退色が始まると加速度的に退色する。
- 2) 退色の原因は NO_2 にあり、しかも NO_2 は退色が進むにつれて増加する。
- 3) 退色のメカニズムは NO_2 によるアゾ基の切断により、最終的には2,4-ジニトロ-1-ナフトール、1,4-ナフトキノン及びスルファニル酸のジアゾニウム塩を生成するという NO_2 の自働触媒反応

である。

今回用いた水溶液での異常退色現象は、比較的高い濃度の硝酸を用いているものの、 NO_2 の繊維製品への影響について、一つの可能性を示しており、繊維製品の管理上注意しなければならないことの一つであろう。

本研究について、御討論頂いた田中聡子博士に深く感謝します。本研究の一部は科学研究費補助金 (基盤研究 A No. 07308002) によった。

文 献

- 1) 鈴木静夫, 「大気環境科学」, 内田老鶴圃, p.16 (1993)
- 2) a) 岩井 彬, 染色工業, **36**, 92-104 (1988)
b) Yoshizumi, K. and Koshikawa, J., *Sen'i Gakkaishi*, **48**, 663-666 (1992)
c) 齊藤昌子, 後藤純子, 柏木希介, 繊維誌, **49**, 331-334 (1993)
d) 木井保夫, 繊維誌, **34**, 520-524 (1993)
- 3) 上田充夫, 小林弘明, 岩田 彬, 脇田登美司, 伊丹正朗, 繊維誌, **50**, 464-469 (1994)
- 4) a) Salvin, V.S., Paist, W.D. and Myles, W.J., *Am. Dyestuff Rep.*, **41**, 297-302 (1952)

- b) 唐沢幹雄, 村山和弘, 丁子敬子, 織学誌, **30**, T-160(1974)
- 5) a) 瀬口和義, 中納佐知子, 田中聰子, 織消誌, **34**, 41-47(1993)
b) 田中聰子, 瀬口和義, 織消誌, **35**, 439-445 (1994)
c) 田中聰子, 瀬口和義, 織学誌, **50**, 314-320 (1994)
d) 瀬口和義, 岩田 理, 田中聰子, 織学誌, **52**, 331-334(1996)
e) Seguchi, K., Iwata, M. and Tanaka, S., *J. Soc. Dyers & Colour.*, **116**, 16-22(2000)
- 6) 日本化学会編, 「実験化学講座 20」, 丸善, p.347(1956)
- 7) Moore, W.J., 藤代亮一訳, 「ムーア新物理化学 上」東京化学同人, p.262(1966)
- 8) Fieser, L.F., *Experiments in Organic Chemistry*, 丸善, p.234(1962)
- 9) Silverstein, R.M., Bassler, G.C. and Morrill, T.C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, Chap. 2(1991)
- 10) 広田鋼蔵, 「反応速度」, 共立出版, p.106(1966)
- 11) Norman, R.O.C., *Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds*, Elsevier Pub. Co., London, Chap. 3(1965)
- 12) 日本化学会編, 「新実験化学講座 14」, 丸善, p.126(1978)